

Für den weiteren Verlauf des Oxydationsprocesses möchte ich auf das früher Gesagte verweisen, nur sei noch bemerkt, dass das eigenthümliche Ueberspringen der nächsten stabilen Stufe bei der Bildung eines »Primäroxydes« sich durch Sauerstoffverkettung glatt erklärt, und dass eben deshalb ein solches Primäroxyd nicht ohne weiteres identisch zu sein braucht mit einem etwa bereits bekannten Oxyd der gleichen empirischen Formel.

Als charakteristisch für diese Peroxydbildung sei noch das Verhalten von Chromsäure gegen Ameisensäure erwähnt. Erhitzt man eine wässrige Chromsäurelösung bis zur eben beginnenden Sauerstoffentwicklung und leitet das entwickelte Gas durch angesäuertes Jodkalium, so bekommt man in der Vorlage zunächst keine Bläuung. Setzt man aber jetzt der Chromsäure etwas Ameisensäure zu, so tritt fast unmittelbar darauf starke Bläuung ein, Peroxydbildung anzeigend.

Die Eigenthümlichkeiten, welche man bei der Oxydation mit Chromsäure beobachtet, sind somit in mehreren wichtigen Punkten analog wie die der Autoxydation zu erklären.

Diese Analogie besteht in der Anlagerung des Oxydationsmittels, in der Anwesenheit einer Sauerstoffkette in der Chromsäure und in der Bildung eines Primäroxydes, welches diese Kette noch enthält, dessen Zerfall aber meist nachfolgend bis gleichzeitig eintritt.

Die vorstehenden Versuche sind zum Theil von Hrn. R. Kraus auf meine Veranlassung ausgeführt.

## 200. Ludwig Ramberg: Ueber die Antimonverbindung der Thioglykolsäure.

(Eingegangen am 2. April 1906.)

Vor einiger Zeit begann ich eine Untersuchung über die Antimonverbindungen der Thioglykolsäure, wobei ich namentlich ihre Verwendbarkeit für die elektrolytische Bestimmung des Antimons zu prüfen beabsichtigte. Indessen stellte es sich heraus, dass es zwar unter gewissen Bedingungen gelingt, das Metall aus der Lösung der unten erwähnten Verbindung  $C_4H_5O_4S_2Sb$  anfangs silberglänzend und festhaftend abzuscheiden, dass es aber immer schwarz und schwammig wird, sobald die grösste Menge des Antimons ausgeschieden ist. Da inzwischen Klason und Carlson<sup>1)</sup> die betreffende Verbindung beschrieben, habe ich die Untersuchung eingestellt und will nur in den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 737 [1906].

folgenden Zeilen über einige von den genannten Autoren nicht erwähnte Thatsachen kurz berichten.

Die Verbindung  $\text{HO.CO.CH}_2\text{.S.Sb} \begin{smallmatrix} \text{O.CO} \\ \text{S.CH}_2 \end{smallmatrix}$  erhielt ich durch Kochen einer etwa  $\frac{2}{3}$ -n. Lösung von Thioglykolsäure mit Antimonoxyd. Zu der Angabe von Klason und Carlson über die Eigenschaften der Verbindung will ich nur hinzufügen, dass die Löslichkeit in Wasser  $14.3 \text{ g} = 0.0475 \text{ Mol. pro Liter bei } 25^\circ$  beträgt und mit der Temperatur sehr schnell steigt. In Eisessig sowie in Phenol ist die Verbindung etwas löslich, jedoch zu wenig, um eine Molekulargewichtsbestimmung zu gestatten. Sie zeigt das Verhalten einer ziemlich starken Säure, lässt sich aber nicht acidimetrisch bestimmen, weil, offenbar zufolge Hydrolyse der inneren Salz-Bindung, der Umschlag unscharf wird und erst eintritt, nachdem bedeutend mehr als die äquivalente Menge Lauge zugefügt ist.

0.2148 g Sbst. verbrauchten zu kaum sichtbarer Röthung 10.9 ccm, zu deutlicher Röthung 11.6 ccm 0.114-n. NaOH. Indicator: Phenolphthaleïn. Ber. für die einbasische Säure: 6.25 ccm.

Natriumsalz,  $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Lösen der Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Sb}$  mit der äquivalenten Menge Soda in Wasser hergestellt. Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche, prismatische Krystalle, die gewöhnlich zu dicken Krusten verwachsen sind.

0.5362 g des zwischen Fliesspapier gepressten Salzes verloren bei  $100^\circ$  0.0278 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2324 g Sbst.: 0.0125 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  5.28. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  5.19, 5.38.

0.3072 g des wasserfreien Salzes gaben nach Fällung des Antimons mit  $\text{H}_2\text{S}$  0.0685 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1799 g Sbst.: 0.0565 g Sb (durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Titriren mit Jodlösung bestimmt)<sup>1)</sup>.

$\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Sb}$ . Ber. Na 7.13, Sb 37.19.

Gef. » 7.23, » 36.96.

Das Kaliumsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Die syrupdicke Lösung erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die nicht analysirt wurde.

Baryumsalz,  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Sb})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Sb}$  mit Baryumcarbonat in berechneter Menge. Kleine, weisse, glänzende Krystallnadelchen, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem erheblich schwieriger löslich sind.

Zwischen Fliesspapier gepresstes Salz: 0.7722 g Sbst. verloren bei  $120-130^\circ$  0.0345 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3093 g Sbst.: 0.0915 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1631 g Sbst.: 0.05034 g Sb.

$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Sb})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $2\text{H}_2\text{O}$  4.65, Ba 17.75, Sb<sub>2</sub> 31.05.

Gef. » 4.47, » 17.41, » 30.87.

<sup>1)</sup> Vergl. Norton u. Koch, Journ. Amer. chem. Soc. 27, 1247 [1905].

Bei 125° entwässertes Salz: 0.3782 g Subst.: 0.1193 g BaSO<sub>4</sub>.

Ba(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>. Ber. Ba 18.62. Gef. Ba 18.57.

Aus der oben mitgetheilten Analyse des Natriumsalzes geht hervor, dass die Fällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff eine praktisch genommen vollständige ist.

Die von Rosenheim und Davidsohn<sup>1)</sup> beschriebene Verbindung Sb(S.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> + 12H<sub>2</sub>O habe ich nicht erhalten.

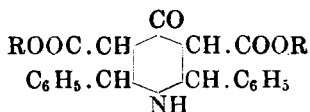
Lund, Universitätslaboratorium, März 1906.

**201. P. Petrenko-Kritschenko und N. Zoneff:**  
**Ueber die Condensation von Aceton-dicarbonssäureestern mit**  
**Benzaldehyd unter Anwendung von Ammoniak.**

(Eingegangen am 22. März 1906.)

Vor einigen Jahren erhielt der Eine von uns, in Gemeinschaft mit E. Eltschaninoff, unter Anwendung von Ammoniak Condensationsproducte von Acetondicarbonssäureestern mit Benzaldehyd. Da die procentualen Werthe der erhaltenen Verbindungen an Kohlenstoff und Wasserstoff sich denen der Hydropyronverbindungen näherten, haben wir diese Körper als substituirte Tetrahydropyrone beschrieben<sup>2)</sup>.

Der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist, den früheren Fehler zu corrigiren und festzustellen, dass bei der obigen Condensation  $\gamma$ -Piperidonderivate von der allgemeinen Formel:



erhalten werden.

Wir beeilen uns mit der vorläufigen Mittheilung, da die von uns in Untersuchung genommene Reaction auch andere Forscher anzulocken beginnt<sup>3)</sup>.

**Diphenyl-piperidon-dicarbonssäuredimethylester.**

Eine Mischung von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbonssäuredimethylester wurde unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Die nach einem Tage auskrystallisirte Verbindung wurde

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 41, 246 [1904].

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1899, 906.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 33, 498.